

035576/275

**DELPHION****Select****RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION****Log Out** **Work Files** **Saved Searches**

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Der

**The Delphion Integrated View**Buy Now: ☒ PDF | [More choices](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work](#)View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#)  Go to: [Derwent](#) [Ema](#)

● DTWF015I: The execution of the system command failed at line 2992 with return code 512.

🔍 Title: **JP2002038090A2: COMPOSITION FOR FILM FORMATION AND SILIC**

🔍 Derwent Title: Coat-forming compositions capable of short time calcination to give silica coats with excellent crack resistance and low moisture absorption useful for interlayer insulators for semiconductor devices [\[Derwent Record\]](#)

🔍 Country: **JP Japan**

🔍 Kind: **A2 Document Laid open to Public inspection**

🔍 Inventor: **SHINODA TOMOTAKA;  
SUGIURA MAKOTO;  
SHIODA ATSUSHI;  
YAMADA KINJI;**

🔍 Assignee: **JSR CORP**  
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

🔍 Published / Filed: **2002-02-06 / 2000-07-31**

🔍 Application Number: **JP2000000231303**

🔍 IPC Code: **[C09D 183/04](#); [C08G 77/08](#); [C09D 183/02](#); [C09D 183/14](#);**

🔍 Priority Number: **2000-05-15 JP2000000142101**

🔍 Abstract: **PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composition for silica film formation capable of sintering in a short time, and excellent in cracking resistance and moisture absorption property as an interlayer insulating material for a semiconductor element, etc., and a silica film.

**SOLUTION:** This composition for film formation contains a compound (A) prepared by hydrolyzing and condensating at least a compound selected from the group represented by general formulae  $RaSi(OR1)4-a$ ....(1),  $Si(OR2)4$ ....(2) and  $R3b(R4O)3-bSi-(R7)d-Si(OR5)3-cR6c$ ....(3), in the presence of a metal chelating compound and/or an alkali catalyst, an alkali compound (B), and an organic solvent (C). In the formula, R is H, F, or a monovalent organic group, R1 to R6 are each a monovalent organic group, R7 is O, a phenylene group, or  $-(CH2)n-$ , a is an integer of 1-2, b and c are each a number of 0-2, d is a number of 0 or 1, and n is an integer of 1-6.

**COPYRIGHT:** (C)2002,JPO

🔍 Family: **None**

🔍 Other Abstract Info: **CHEMABS 136(10)151971V [DERABS C2002-345627](#)**



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-38090

(P2002-38090A)

(43)公開日 平成14年 2月 6日(2002. 2. 6)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 J 0 3 5
C 0 8 G 77/08		C 0 8 G 77/08	4 J 0 3 8
C 0 9 D 183/02		C 0 9 D 183/02	
183/14		183/14	
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 24 頁)			
(21)出願番号	特願2000-231303(P2000-231303)	(71)出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成12年 7月31日(2000. 7. 31)	(72)発明者	篠田 智隆 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2000-142101(P2000-142101)	(72)発明者	杉浦 誠 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(32)優先日	平成12年 5月15日(2000. 5. 15)	(72)発明者	塩田 淳 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 膜形成用組成物およびシリカ系膜

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、短時間焼成が可能であり、クラック耐性、低吸湿性に優れたシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物およびシリカ系膜

【解決手段】 (A)それぞれ下記一般式(1)、(2)、(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を金属キレート化合物および或いはアルカリ触媒の存在下に、加水分解、縮合してなる化合物、(B)アルカリ化合物ならびに(C)有機溶媒を含む膜形成用組成物。

$$R^a Si(OR^1)_4 \cdots \cdots (1)$$

$$Si(OR^2)_4 \cdots \cdots (2)$$

$$R^3 \cdot (R^4 O)_{n-1} Si - (R^7)_4 - Si(OR^5)_4 \cdots R^6 \cdots (3)$$

(式中RはH、F、又は一価の有機基、R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup> は一価の有機基、R<sup>7</sup> はO、フェニレン基又は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、

一、aは1~2の整数、b、cは0~2の数、dは0または1、nは1~6の整数を示す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物、



(式中、Rは水素原子、フッ素原子または1価の有機 \*

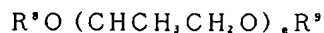


【式中、 $R^1 \sim R^6$  は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 $b \sim c$  は同一または異なり、0~2の整数、 $R^7$  は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_n-$ で表される基(ここで、 $n$ は1~6の整数である)、 $d$ は0または1を示す。)の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を金属キレート化合物およびアルカリ触媒もしくはいずれか一方の存在下に、加水分解、縮合してなる加水分解縮合物、

(B) アルカリ化合物ならびに

(C) 有機溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (B) 成分が有機アミンおよびその塩から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求 \*



( $R^8$ および $R^9$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基または $CH_3CO-$ から選ばれた1価の有機基を示し、 $e$ は1~2の整数を表す。)

【請求項6】 (A) 成分に対する(B)成分の使用割合が、(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して(B)成分0.0001~5重量部であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項7】 請求項1記載の膜形成用組成物を硬化してなることを特徴とするシリカ系膜。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、短時間焼成が可能であり、クラック耐性、低吸湿性に優れたシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物およびシリカ系膜に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ( $SiO_2$ )膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低比誘電率の層間絶縁膜が開発されている。特に半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低比誘電率でかつ短時間焼成が可能であり、クラック耐性、低吸湿性

\*基、 $R^1$ は1価の有機基、 $a$ は1~2の整数を示す。)

(A-2) 下記一般式(2)で表される化合物、および



(式中、 $R^2$ は1価の有機基を示す。)

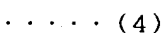
(A-3) 下記一般式(3)で表される化合物

\*項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 有機アミンがアルキルアミン、環状アミン、含窒素オニウムからなる群から選ばれることを特徴とする請求項2記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 含窒素オニウムが(B-1)窒素含有化合物と(B-2)アニオン性基含有化合物およびハロゲン化合物から選ばれた少なくとも1種とから形成されるものであることを特徴とする請求項3記載の膜形成用組成物。

【請求項5】 (C)有機溶剤が、下記一般式(4)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。



に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになっていく。

【0003】低比誘電率の材料としては、アンモニアの存在下にアルコキシシランを縮合して得られる微粒子とアルコキシシランの塩基性部分加水分解物との混合物からなる組成物(特開平5-263045、同5-315319)や、ポリアルコキシシランの塩基性加水分解物をアンモニアの存在下縮合することにより得られた塗布液(特開平11-340219、同11-340220)が提案されているが、これらの方法で得られる材料は、反応の生成物の性質が安定せず、短時間焼成、クラック耐性、低吸湿性膜特性のバラツキも大きいため、工業的生産には不向きであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、短時間焼成が可能であり、クラック耐性、低吸湿性に優れた膜形成用組成物および該組成物から得られるシリカ系膜を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、

(A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物(以下「化合物(1)」という)、



(式中、Rは水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 $R^1$ は1価の有機基、 $a$ は1~2の整数を示す。)

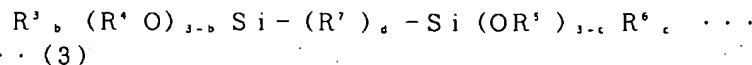
(A-2) 下記一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物(2)」という)および



(式中、R<sup>1</sup> は1価の有機基を示す。)

\*「化合物(3)」という)

(A-3) 下記一般式(3)で表される化合物(以下、\*



〔式中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>2</sup> は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、b ~ cは同一または異なり、0 ~ 2の整数、R<sup>1</sup> は酸素原子、フェニレン基または-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-で表される基(ここで、nは1 ~ 6の整数である)、dは0または1を示す。〕の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を金属キレート化合物およびアルカリ触媒もしくはいずれか一方の存在下に、加水分解、縮合してなる加水分解縮合物、

(B) アルカリ化合物ならびに

(C) 有機溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関する。次に、本発明は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法に関する。次に、本発明は、上記膜の形成方法によって得られるシリカ系膜に関する。

【0006】

〔発明の実施の形態〕本発明において、(A)加水分解縮合物とは、上記化合物(1) ~ (3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物の加水分解物、縮合物である。ここで、(A)成分における加水分解では、上記(A)成分を構成する化合物(1) ~ (3)に含まれるR<sup>1</sup>-O-基、R<sup>2</sup>-O-基、R<sup>3</sup>-O-基およびR<sup>4</sup>-O-基のすべてが加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、(A)成分における縮合とは、(A)成分を構成する化合物(1) ~ (3)の加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成することであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0007】(A)加水分解縮合物

(A)加水分解縮合物は、上記化合物(1) ~ (3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を触媒の存在下に、加水分解、縮合して得られる。

化合物(1)：上記一般式(1)において、RおよびR<sup>1</sup>の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において、Rは1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1 ~ 5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エ

チルフェニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0008】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-プロポキシシラン、トリ-iso-プロポキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、トリ-tert-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-プロポキシシラン、フルオロトリ-iso-プロポキシシラン、フルオロトリ-n-ブトキシシラン、フルオロトリ-sec-ブトキシシラン、フルオロトリ-tert-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど；

【0009】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-iso-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリ-iso-プロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-sec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-n-プロポキシシラン、ビニルトリ-iso-プロポキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルトリ-sec-ブトキシシラン、ビニルトリ-tert-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-iso-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-iso-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-sec-ブトキシシラン、i-プロピルトリ-tert-ブトキシシラン、i-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-ブ

40

【0012】化合物(2)；上記一般式(2)において、R'で表される1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(2)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*so-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*tert*-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどが挙げられる。

【0013】化合物(3)；上記一般式(3)において



ルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

【0016】これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを、好ましい例として挙げることができる。

【0017】さらに、一般式(3)において、R' が-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-で表される基の化合物としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシシリル)エ

タン、1-(ジ-i-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼンなどを挙げることができる。

【0018】これらのうち、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシシリル)エ

ルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、1,2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンなどを好ましい例として挙げる事ができる。本発明において、化合物(1)~(3)としては、1種もしくは2種以上を用いることができる。

【0019】なお、上記化合物(1)~(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、化合物(1)~(3)1モル当たり0.5モルを越え150モル以下の水を用いることが好ましく、0.5モルを越え130モルの水を加えることが特に好ましい。

【0020】本発明の(A)加水分解縮合物を製造するに際しては、上記化合物(1)~(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、触媒を用いることが特徴である。この際に用いることの出来る触媒としては、金属キレート化合物、アルカリ触媒が挙げられる。金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリ(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリ(アセチルアセトナート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリ(アセチルアセトナート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリ(アセチルアセトナート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリ(アセチルアセトナート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリ(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ

-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-t-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ-t-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタン、モノエトキシ・トリ(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-プロポキシ・トリ(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-i-プロポキシ・トリ(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-n-ブトキシ・トリ(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリ(エチルアセトアセテート)チタン、モノ-t-ブトキシ・トリ(エチルアセトアセテート)チタン、テトラキス(エチルアセトアセテート)チタン、モノ(アセチルアセトナート)トリ(エチルアセトアセテート)チタン、ビス(アセチルアセトナート)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、トリ(アセチルアセトナート)モノ(エチルアセトアセテート)チタンなどのチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリ(アセチルアセトナート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-n-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-i-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ



ルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-n-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-i-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物；などを挙げることができ、好ましくはチタンまたはアルミニウムのキレート化合物、特に好ましくはチタンのキレート化合物を挙げることができる。これらの金属キレート化合物は、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0021】アルカリ触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ビリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイド、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ベンチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、N、N-ジメチルアミン、N、N-ジエチルアミン、N、N-ジプロピルアミン、N、N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルア

ミン、トリブチルアミン、シクロヘキシルアミン、トリメチルイミジン、1-アミノ-3-メチルブタン、ジメチルグリシン、3-アミノ-3-メチルアミンなどを挙げることができ、より好ましくは有機アミンであり、アンモニア、アルキルアミンおよびテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドがシリカ系膜の基板への密着性の点から特に好ましい。これらのアルカリ触媒は1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0022】上記触媒の使用量は、化合物(1)～(3)中のR<sup>1</sup> O-基、R<sup>2</sup> O-基、R<sup>4</sup> O-基およびR<sup>5</sup> O-基で表される基の総量1モルに対して、通常、0.00001～10モル、好ましくは0.00005～5モルである。触媒の使用量が上記範囲内であれば、反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ない。

【0023】なお、(A)成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、化合物(2)は、化合物(1)～(3)の総量中、5～75重量%、好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは15～70重量%である。また、化合物(1)および/または(3)は、化合物(1)～(3)の総量中、95～25重量%、好ましくは90～30重量%、さらに好ましくは85～30重量%である。化合物(2)が、化合物(1)～(3)の総量中、5～75重量%であることが、得られる塗膜の弾性率が高く、かつ低誘電性に特に優れる。ここで、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物(1)～(3)中のR<sup>1</sup> O-基、R<sup>2</sup> O-基、R<sup>4</sup> O-基およびR<sup>5</sup> O-基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。また、(A)成分としては、得られる組成物の貯蔵安定性がより優れるので、化合物(1)および化合物(2)の加水分解縮合物であることが好ましい。

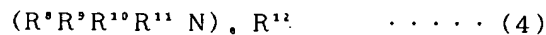
#### 【0024】(B)成分

本発明に使用する(B)成分としてはアルカリ化合物であり、好ましくは有機アミンおよびその塩である。有機アミンとしては、アルキルアミン、環状アミン化合物、含窒素オニウムなどが挙げられ、塩としては有機酸塩などを挙げることができる。

【0025】上記アルキルアミンとしては、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ベンチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、N、N-ジメチルアミン、N、N-ジエチルアミン、N、N-ジプロピルアミン、N、N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、シクロヘキシルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどを挙げることができる。

【0026】上記環状アミン化合物としては、例えばビリジン、ピラゾール、2-ピラゾリン、ベンゾピラゾー

ル、イミダゾール、メチルイミダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾピリダジン、キナゾリン、キナジン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、ピリミジン、ピペリジン、1-ブチルピペリジン、1, 2-ジメチルピペリジン、1-エチルピペリジン、1-メチルピペリジン、ピロリジン、1, 2-ジメチルピロリジン、メチルピロリジンを挙げることができる。アルキルアミン有機酸および環状アミン化合物有機酸の有機酸塩としては、上述のアルキルアミン、環状アミンと有機酸から得られる塩を挙げることができる。ここで、有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香\*



(式中、 $R^* \sim R^{11}$ は同一または異なり、それぞれ水素原子、炭素数1~10のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基、アリールアルキル基を示し、 $R^{11}$ はハロゲン原子、1~4個のアニオン性基を示し、 $e$ は1~4の整数を示し、 $R^{11}$ は窒素原子を含有する $g$ 個の環状カチオン性基を示し、 $R^{11}$ はハロゲン原子、 $f$ 個のアニオン性基を示し、 $f$ は1~4の整数、 $g$ は1~ $f$ の整数を示し、 $g \cdot h \leq f$ である。)

上記において炭素数1~10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などを、アリール基としては、フェニル基、トリル基などを、アリールアルキル基としては、ベンジル基などを、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子などを示す。1~4個のアニオン性基とは、1~4個のアニオン性基を有する化合物に由来する基であり、窒素原子を含有する $g$ 個の環状カチオン性基とは、 $g$ 個の窒素原子を有する芳香族化合物、 $g$ 個の窒素原子を有する複素環化合物、 $g$ 個の窒素原子を有する脂肪族環化合物に由来する基である。

【0028】一般式(4)で表される化合物としては、例えば、水酸化アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、沃化アンモニウム、フッ化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、リン酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、フェノールアンモニウム、酢酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、アルギン酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、フタル酸アンモニウム、サリチル酸アンモニウム、コハク酸アンモニウム、マレイン酸アンモニウム、プロピオン酸\*

\*酸、 $p$ -アミノ安息香酸、 $p$ -トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、グルタル酸などを挙げることができる。

【0027】本発明で使用するこのできる窒素オニウム塩は、(B-1)窒素含有化合物と(B-2)アニオン性基含有化合物およびハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種とから形成される塩である。本発明において、アニオン性基としては、水酸基、硝酸基、カーボネート基、カルボキシル基、スルホン基、ホスホン基、カルボニル基およびフェノキシ基である。窒素オニウム塩としては、下記一般式(4)で表される化合物および一般式(5)で表される化合物を挙げることができる。

$\dots \dots (4)$   
 $\dots \dots (5)$   
 アンモニウム、ブタン酸アンモニウム、ペンタン酸アンモニウム、ヘキサン酸アンモニウム、ヘプタン酸アンモニウム、オクタン酸アンモニウム、ノナン酸アンモニウム、デカン酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、メチルマロン酸アンモニウム、セバシン酸アンモニウム、没食子酸アンモニウム、酪酸アンモニウム、メリット酸アンモニウム、アラキドン酸アンモニウム、シキミ酸アンモニウム、2-エチルヘキサン酸アンモニウム、オレイン酸アンモニウム、ステアリン酸アンモニウム、リノール酸アンモニウム、リノレイン酸アンモニウム、 $p$ -アミノ安息香酸アンモニウム、 $p$ -トルエンスルホン酸アンモニウム、ベンゼンスルホン酸アンモニウム、モノクロロ酢酸アンモニウム、ジクロロ酢酸アンモニウム、トリクロロ酢酸アンモニウム、トリフルオロ酢酸アンモニウム、マロン酸アンモニウム、スルホン酸アンモニウム、フマル酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、イタコン酸アンモニウム、メサコン酸アンモニウム、シトラコン酸アンモニウム、リンゴ酸アンモニウム、グルタル酸アンモニウム；水酸化メチルアンモニウム、塩化メチルアンモニウム、臭化メチルアンモニウム、沃化メチルアンモニウム、フッ化メチルアンモニウム、硝酸メチルアンモニウム、硫酸メチルアンモニウム、硫酸水素メチルアンモニウム、リン酸メチルアンモニウム、炭酸メチルアンモニウム、フェノールメチルアンモニウム、酢酸メチルアンモニウム、アジピン酸メチルアンモニウム、アルギン酸メチルアンモニウム、安息香酸メチルアンモニウム、硫酸メチルアンモニウム、クエン酸メチルアンモニウム、ギ酸メチルアンモニウム、炭酸水素メチルアンモニウム、フタル酸メチルアンモニウム、サリチル酸メチルアンモニウム、コハク酸メチルアンモニウム、マ

レイン酸メチルアンモニウム、プロピオン酸メチルアン  
 モニウム、ブタン酸メチルアンモニウム、ペンタン酸メ  
 チルアンモニウム、ヘキサン酸メチルアンモニウム、ヘ  
 プタン酸メチルアンモニウム、オクタン酸メチルアンモ  
 ニウム、ノナン酸メチルアンモニウム、デカン酸メチル  
 アンモニウム、シュウ酸メチルアンモニウム、メチルマ  
 ロン酸メチルアンモニウム、セバシン酸メチルアンモニ  
 ウム、没食子酸メチルアンモニウム、酪酸メチルアンモ  
 ニウム、メリット酸メチルアンモニウム、アラキドン酸  
 メチルアンモニウム、シキミ酸メチルアンモニウム、2-  
 エチルヘキサン酸メチルアンモニウム、オレイン酸メ  
 チルアンモニウム、ステアリン酸メチルアンモニウム、  
 リノール酸メチルアンモニウム、リノレイン酸メチルア  
 ンモニウム、p-アミノ安息香酸メチルアンモニウム、  
 p-トルエンスルホン酸メチルアンモニウム、ベンゼン  
 スルホン酸メチルアンモニウム、モノクロロ酢酸メチル  
 アンモニウム、ジクロロ酢酸メチルアンモニウム、トリ  
 クロロ酢酸メチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸メチ  
 ルアンモニウム、マロン酸メチルアンモニウム、スルホ  
 ン酸メチルアンモニウム、フマル酸メチルアンモニウ  
 ム、酒石酸メチルアンモニウム、イタコン酸メチルアン  
 モニウム、メサコン酸メチルアンモニウム、シトラコン  
 酸メチルアンモニウム、リンゴ酸メチルアンモニウム、  
 グルタル酸メチルアンモニウム；水酸化ジメチルアンモ  
 ニウム、塩化ジメチルアンモニウム、臭化ジメチルアン  
 モニウム、沃化ジメチルアンモニウム、フッ化ジメチル  
 アンモニウム、硝酸ジメチルアンモニウム、硫酸ジメチ  
 ルアンモニウム、硫酸水素ジメチルアンモニウム、リン  
 酸ジメチルアンモニウム、炭酸ジメチルアンモニウム、  
 フェノールジメチルアンモニウム、酢酸ジメチルアンモ  
 ニウム、アジピン酸ジメチルアンモニウム、アルギン酸  
 ジメチルアンモニウム、安息香酸ジメチルアンモニウ  
 ム、硫酸ジメチルアンモニウム、クエン酸ジメチルアン  
 モニウム、ギ酸ジメチルアンモニウム、炭酸水素ジメチ  
 ルアンモニウム、フタル酸ジメチルアンモニウム、サリ  
 チル酸ジメチルアンモニウム、コハク酸ジメチルアンモ  
 ニウム、マレイン酸ジメチルアンモニウム、プロピオン  
 酸ジメチルアンモニウム、ブタン酸ジメチルアンモニウ  
 ム、ペンタン酸ジメチルアンモニウム、ヘキサン酸ジメ  
 チルアンモニウム、ヘプタン酸ジメチルアンモニウム、  
 オクタン酸ジメチルアンモニウム、ノナン酸ジメチルア  
 ンモニウム、デカン酸ジメチルアンモニウム、シュウ酸  
 ジメチルアンモニウム、メチルマロン酸ジメチルアンモ  
 ニウム、セバシン酸ジメチルアンモニウム、没食子酸ジ  
 メチルアンモニウム、酪酸ジメチルアンモニウム、メリ  
 ット酸ジメチルアンモニウム、アラキドン酸ジメチルア  
 ンモニウム、シキミ酸ジメチルアンモニウム、2-エチ  
 ルヘキサン酸ジメチルアンモニウム、オレイン酸ジメチ  
 ルアンモニウム、ステアリン酸ジメチルアンモニウム、  
 リノール酸ジメチルアンモニウム、リノレイン酸ジメチ

ルアンモニウム、p-アミノ安息香酸ジメチルアンモニ  
 ウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルアンモニウム、  
 ベンゼンスルホン酸ジメチルアンモニウム、モノクロロ  
 酢酸ジメチルアンモニウム、ジクロロ酢酸ジメチルアン  
 モニウム、トリクロロ酢酸ジメチルアンモニウム、トリ  
 フルオロ酢酸ジメチルアンモニウム、マロン酸ジメチル  
 アンモニウム、スルホン酸ジメチルアンモニウム、フマ  
 ル酸ジメチルアンモニウム、酒石酸ジメチルアンモニウ  
 ム、イタコン酸ジメチルアンモニウム、メサコン酸ジメ  
 チルアンモニウム、シトラコン酸ジメチルアンモニウ  
 ム、リンゴ酸ジメチルアンモニウム、グルタル酸ジメチ  
 ルアンモニウム；水酸化トリメチルアンモニウム、塩化  
 トリメチルアンモニウム、臭化トリメチルアンモニウ  
 ム、沃化トリメチルアンモニウム、フッ化トリメチルア  
 ンモニウム、硝酸トリメチルアンモニウム、硫酸トリメ  
 チルアンモニウム、硫酸水素トリメチルアンモニウム、  
 リン酸トリメチルアンモニウム、炭酸トリメチルアンモ  
 ニウム、フェノールトリメチルアンモニウム、酢酸トリ  
 メチルアンモニウム、アジピン酸トリメチルアンモニウ  
 ム、アルギン酸トリメチルアンモニウム、安息香酸トリ  
 メチルアンモニウム、硫酸トリメチルアンモニウム、ク  
 エン酸トリメチルアンモニウム、ギ酸トリメチルアンモ  
 ニウム、炭酸水素トリメチルアンモニウム、フタル酸ト  
 リメチルアンモニウム、サリチル酸トリメチルアンモニ  
 ウム、コハク酸トリメチルアンモニウム、マレイン酸ト  
 リメチルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルアンモ  
 ニウム、ブタン酸トリメチルアンモニウム、ペンタン酸  
 トリメチルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルアンモ  
 ニウム、ヘプタン酸トリメチルアンモニウム、オクタン  
 酸トリメチルアンモニウム、ノナン酸トリメチルアンモ  
 ニウム、デカン酸トリメチルアンモニウム、シュウ酸ト  
 リメチルアンモニウム、メチルマロン酸トリメチルアン  
 モニウム、セバシン酸トリメチルアンモニウム、没食子  
 酸トリメチルアンモニウム、酪酸トリメチルアンモニウ  
 ム、メリット酸トリメチルアンモニウム、アラキドン酸  
 トリメチルアンモニウム、シキミ酸トリメチルアンモニ  
 ウム、2-エチルヘキサン酸トリメチルアンモニウム、  
 オレイン酸トリメチルアンモニウム、ステアリン酸トリ  
 メチルアンモニウム、リノール酸トリメチルアンモニウ  
 ム、リノレイン酸トリメチルアンモニウム、p-アミノ  
 安息香酸トリメチルアンモニウム、p-トルエンスルホ  
 ン酸トリメチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリ  
 メチルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリメチルアンモ  
 ニウム、ジクロロ酢酸トリメチルアンモニウム、トリク  
 ロロ酢酸トリメチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸ト  
 リメチルアンモニウム、マロン酸トリメチルアンモニウ  
 ム、スルホン酸トリメチルアンモニウム、フマル酸トリ  
 メチルアンモニウム、酒石酸トリメチルアンモニウム、  
 イタコン酸トリメチルアンモニウム、メサコン酸トリメ  
 チルアンモニウム、シトラコン酸トリメチルアンモニウ

ム、リンゴ酸トリメチルアンモニウム、グルタル酸トリメチルアンモニウム；水酸化エチルアンモニウム、塩化エチルアンモニウム、臭化エチルアンモニウム、沃化エチルアンモニウム、フッ化エチルアンモニウム、硝酸エチルアンモニウム、硫酸エチルアンモニウム、硫酸水素エチルアンモニウム、リン酸エチルアンモニウム、炭酸エチルアンモニウム、フェノールエチルアンモニウム、酢酸エチルアンモニウム、アジピン酸エチルアンモニウム、アルギン酸エチルアンモニウム、安息香酸エチルアンモニウム、硫酸エチルアンモニウム、クエン酸エチルアンモニウム、ギ酸エチルアンモニウム、炭酸水素エチルアンモニウム、フタル酸エチルアンモニウム、サリチル酸エチルアンモニウム、コハク酸エチルアンモニウム、マレイン酸エチルアンモニウム、プロピオン酸エチルアンモニウム、ブタン酸エチルアンモニウム、ペンタン酸エチルアンモニウム、ヘキサン酸エチルアンモニウム、ヘプタン酸エチルアンモニウム、オクタン酸エチルアンモニウム、ノナン酸エチルアンモニウム、デカン酸エチルアンモニウム、シュウ酸エチルアンモニウム、メチルマロン酸エチルアンモニウム、セバシン酸エチルアンモニウム、没食子酸エチルアンモニウム、酪酸エチルアンモニウム、メリット酸エチルアンモニウム、アラキドン酸エチルアンモニウム、シキミ酸エチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸エチルアンモニウム、オレイン酸エチルアンモニウム、ステアリン酸エチルアンモニウム、リノール酸エチルアンモニウム、リノレイン酸エチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸エチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸エチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸エチルアンモニウム、モノクロロ酢酸エチルアンモニウム、ジクロロ酢酸エチルアンモニウム、トリクロロ酢酸エチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸エチルアンモニウム、マロン酸エチルアンモニウム、スルホン酸エチルアンモニウム、フマル酸エチルアンモニウム、酒石酸エチルアンモニウム、イタコン酸エチルアンモニウム、メサコン酸エチルアンモニウム、シトラコン酸エチルアンモニウム、リンゴ酸エチルアンモニウム、グルタル酸エチルアンモニウム；水酸化ジエチルアンモニウム、塩化ジエチルアンモニウム、臭化ジエチルアンモニウム、沃化ジエチルアンモニウム、フッ化ジエチルアンモニウム、硝酸ジエチルアンモニウム、硫酸ジエチルアンモニウム、硫酸水素ジエチルアンモニウム、リン酸ジエチルアンモニウム、炭酸ジエチルアンモニウム、フェノールジエチルアンモニウム、酢酸ジエチルアンモニウム、アジピン酸ジエチルアンモニウム、アルギン酸ジエチルアンモニウム、安息香酸ジエチルアンモニウム、硫酸ジエチルアンモニウム、クエン酸ジエチルアンモニウム、ギ酸ジエチルアンモニウム、炭酸水素ジエチルアンモニウム、フタル酸ジエチルアンモニウム、サリチル酸ジエチルアンモニウム、コハク酸ジエチルアンモニウム、マレイン酸ジエチルアンモニウム、ブ

ロビオン酸ジエチルアンモニウム、ブタン酸ジエチルアンモニウム、ペンタン酸ジエチルアンモニウム、ヘキサン酸ジエチルアンモニウム、ヘプタン酸ジエチルアンモニウム、オクタン酸ジエチルアンモニウム、ノナン酸ジエチルアンモニウム、デカン酸ジエチルアンモニウム、シュウ酸ジエチルアンモニウム、メチルマロン酸ジエチルアンモニウム、セバシン酸ジエチルアンモニウム、没食子酸ジエチルアンモニウム、酪酸ジエチルアンモニウム、メリット酸ジエチルアンモニウム、アラキドン酸ジエチルアンモニウム、シキミ酸ジエチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸ジエチルアンモニウム、オレイン酸ジエチルアンモニウム、ステアリン酸ジエチルアンモニウム、リノール酸ジエチルアンモニウム、リノレイン酸ジエチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸ジエチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸ジエチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸ジエチルアンモニウム、モノクロロ酢酸ジエチルアンモニウム、ジクロロ酢酸ジエチルアンモニウム、トリクロロ酢酸ジエチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸ジエチルアンモニウム、マロン酸ジエチルアンモニウム、スルホン酸ジエチルアンモニウム、フマル酸ジエチルアンモニウム、酒石酸ジエチルアンモニウム、イタコン酸ジエチルアンモニウム、メサコン酸ジエチルアンモニウム、シトラコン酸ジエチルアンモニウム、リンゴ酸ジエチルアンモニウム、グルタル酸ジエチルアンモニウム；水酸化トリエチルアンモニウム、塩化トリエチルアンモニウム、臭化トリエチルアンモニウム、沃化トリエチルアンモニウム、フッ化トリエチルアンモニウム、硝酸トリエチルアンモニウム、硫酸トリエチルアンモニウム、硫酸水素トリエチルアンモニウム、リン酸トリエチルアンモニウム、炭酸トリエチルアンモニウム、フェノールトリエチルアンモニウム、酢酸トリエチルアンモニウム、アジピン酸トリエチルアンモニウム、アルギン酸トリエチルアンモニウム、安息香酸トリエチルアンモニウム、硫酸トリエチルアンモニウム、クエン酸トリエチルアンモニウム、ギ酸トリエチルアンモニウム、炭酸水素トリエチルアンモニウム、フタル酸トリエチルアンモニウム、サリチル酸トリエチルアンモニウム、コハク酸トリエチルアンモニウム、マレイン酸トリエチルアンモニウム、プロピオン酸トリエチルアンモニウム、ブタン酸トリエチルアンモニウム、ペンタン酸トリエチルアンモニウム、ヘキサン酸トリエチルアンモニウム、ヘプタン酸トリエチルアンモニウム、オクタン酸トリエチルアンモニウム、ノナン酸トリエチルアンモニウム、デカン酸トリエチルアンモニウム、シュウ酸トリエチルアンモニウム、メチルマロン酸トリエチルアンモニウム、セバシン酸トリエチルアンモニウム、没食子酸トリエチルアンモニウム、酪酸トリエチルアンモニウム、メリット酸トリエチルアンモニウム、アラキドン酸トリエチルアンモニウム、シキミ酸トリエチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリエチルアンモニウム

50

ルオロ酢酸トリブロビルアンモニウム、マロン酸トリブ  
 ロビルアンモニウム、スルホン酸トリブロビルアンモニ  
 ウム、フマル酸トリブロビルアンモニウム、酒石酸トリ  
 ブロビルアンモニウム、イタコン酸トリブロビルアンモ  
 ニウム、メサコン酸トリブロビルアンモニウム、シトラ  
 コン酸トリブロビルアンモニウム、リング酸トリブロビ  
 ルアンモニウム、グルタル酸トリブロビルアンモニウ  
 ム；水酸化トリブチルアンモニウム、塩化トリブチルア  
 ンモニウム、臭化トリブチルアンモニウム、沃化トリブ  
 チルアンモニウム、フッ化トリブチルアンモニウム、硝  
 酸トリブチルアンモニウム、硫酸トリブチルアンモニウ  
 ム、硫酸水素トリブチルアンモニウム、リン酸トリブチ  
 ルアンモニウム、炭酸トリブチルアンモニウム、フェノ  
 ールトリブチルアンモニウム、酢酸トリブチルアンモニ  
 ウム、アジピン酸トリブチルアンモニウム、アルギン酸  
 トリブチルアンモニウム、安息香酸トリブチルアンモニ  
 ウム、硫酸トリブチルアンモニウム、クエン酸トリブチ  
 ルアンモニウム、ギ酸トリブチルアンモニウム、炭酸水  
 素トリブチルアンモニウム、フタル酸トリブチルアンモ  
 ニウム、サリチル酸トリブチルアンモニウム、コハク酸  
 トリブチルアンモニウム、マレイン酸トリブチルアンモ  
 ニウム、プロピオン酸トリブチルアンモニウム、ブタン  
 酸トリブチルアンモニウム、ペンタン酸トリブチルアン  
 モニウム、ヘキサン酸トリブチルアンモニウム、ヘプタ  
 ン酸トリブチルアンモニウム、オクタン酸トリブチルア  
 ンモニウム、ノナン酸トリブチルアンモニウム、デカン  
 酸トリブチルアンモニウム、シュウ酸トリブチルアンモ  
 ニウム、メチルマロン酸トリブチルアンモニウム、セバ  
 シン酸トリブチルアンモニウム、没食子酸トリブチルア  
 ンモニウム、酪酸トリブチルアンモニウム、メリット酸  
 トリブチルアンモニウム、アラキドン酸トリブチルアン  
 モニウム、シキミ酸トリブチルアンモニウム、2-エチ  
 ルヘキサン酸トリブチルアンモニウム、オレイン酸トリ  
 ブチルアンモニウム、ステアリン酸トリブチルアンモニ  
 ウム、リノール酸トリブチルアンモニウム、リノレイン  
 酸トリブチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリブ  
 チルアンモニウム、p-ートルエンスルホン酸トリブチル  
 アンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリブチルアンモニ  
 ウム、モノクロロ酢酸トリブチルアンモニウム、ジクロ  
 ロ酢酸トリブチルアンモニウム、トリクロロ酢酸トリブ  
 チルアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリブチルアンモ  
 ニウム、マロン酸トリブチルアンモニウム、スルホン酸  
 トリブチルアンモニウム、フマル酸トリブチルアンモニ  
 ウム、酒石酸トリブチルアンモニウム、イタコン酸トリ  
 ブチルアンモニウム、メサコン酸トリブチルアンモニウ  
 ム、シトラコン酸トリブチルアンモニウム、リング酸トリ  
 ブチルアンモニウム、グルタル酸トリブチルアンモニウ  
 ム；水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメ  
 チルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、沃  
 化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラメチルアン

10

20

30

40

50

プロピルアンモニウム、ヘキサ酸テトラプロピルアン  
 モニウム、ヘプタン酸テトラプロピルアンモニウム、オ  
 クタン酸テトラプロピルアンモニウム、ノナン酸テトラ  
 プロピルアンモニウム、デカン酸テトラプロピルアンモ  
 ニウム、シュウ酸テトラプロピルアンモニウム、メチル  
 マロン酸テトラプロピルアンモニウム、セバシン酸テ  
 ラプロピルアンモニウム、没食子酸テトラプロピルアン  
 モニウム、酪酸テトラプロピルアンモニウム、メリット  
 酸テトラプロピルアンモニウム、アラキドン酸テトラ  
 プロピルアンモニウム、シキミ酸テトラプロピルアンモ  
 ニウム、2-エチルヘキサ酸テトラプロピルアンモニウ  
 ム、オレイン酸テトラプロピルアンモニウム、ステアリ  
 ン酸テトラプロピルアンモニウム、リノール酸テトラ  
 プロピルアンモニウム、リノレイン酸テトラプロピルアン  
 モニウム、p-アミノ安息香酸テトラプロピルアンモニ  
 ム、p-トルエンスルホン酸テトラプロピルアンモニ  
 ム、ベンゼンスルホン酸テトラプロピルアンモニウ  
 ム、モノクロロ酢酸テトラプロピルアンモニウム、ジク  
 ロロ酢酸テトラプロピルアンモニウム、トリクロロ酢酸  
 テトラプロピルアンモニウム、トリフルオロ酢酸テトラ  
 プロピルアンモニウム、マロン酸テトラプロピルアンモ  
 ニウム、スルホン酸テトラプロピルアンモニウム、フマ  
 ル酸テトラプロピルアンモニウム、酒石酸テトラプロピ  
 ルアンモニウム、イタコン酸テトラプロピルアンモニウ  
 ム、メサコン酸テトラプロピルアンモニウム、シトラコ  
 ン酸テトラプロピルアンモニウム、リンゴ酸テトラプロ  
 ピルアンモニウム、グルタル酸テトラプロピルアンモニ  
 ム；水酸化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブ  
 チルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、沃  
 化テトラブチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアン  
 モニウム、硝酸テトラブチルアンモニウム、硫酸テトラ  
 ブチルアンモニウム、硫酸水素テトラブチルアンモニウ  
 ム、リン酸テトラブチルアンモニウム、炭酸テトラブチ  
 ルアンモニウム、フェノールテトラブチルアンモニウ  
 ム、酢酸テトラブチルアンモニウム、アジピン酸テトラ  
 ブチルアンモニウム、アルギン酸テトラブチルアンモニ  
 ム、安息香酸テトラブチルアンモニウム、硫酸テトラ  
 ブチルアンモニウム、クエン酸テトラブチルアンモニウ  
 ム、ギ酸テトラブチルアンモニウム、炭酸水素テトラブ  
 チルアンモニウム、フタル酸テトラブチルアンモニウ  
 ム、サリチル酸テトラブチルアンモニウム、コハク酸テ  
 ラブチルアンモニウム、マレイン酸テトラブチルアン  
 モニウム、プロピオン酸テトラブチルアンモニウム、ブ  
 タン酸テトラブチルアンモニウム、ペンタン酸テトラブ  
 チルアンモニウム、ヘキサ酸テトラブチルアンモニウ  
 ム、ヘプタン酸テトラブチルアンモニウム、オクタン酸  
 テトラブチルアンモニウム、ノナン酸テトラブチルアン  
 モニウム、デカン酸テトラブチルアンモニウム、シュウ  
 酸テトラブチルアンモニウム、メチルマロン酸テトラブ  
 チルアンモニウム、セバシン酸テトラブチルアンモニウ

ム、没食子酸テトラブチルアンモニウム、酪酸テトラブ  
 チルアンモニウム、メリット酸テトラブチルアンモニウ  
 ム、アラキドン酸テトラブチルアンモニウム、シキミ酸  
 テトラブチルアンモニウム、2-エチルヘキサ酸テトラ  
 ブチルアンモニウム、オレイン酸テトラブチルアンモ  
 ニウム、ステアリン酸テトラブチルアンモニウム、リノ  
 ール酸テトラブチルアンモニウム、リノレイン酸テトラ  
 ブチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸テトラブチル  
 アンモニウム、p-トルエンスルホン酸テトラブチルア  
 ンモニウム、ベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニ  
 ム、モノクロロ酢酸テトラブチルアンモニウム、ジク  
 ロロ酢酸テトラブチルアンモニウム、トリクロロ酢酸テ  
 ラブチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸テトラブチ  
 ルアンモニウム、マロン酸テトラブチルアンモニウム、  
 スルホン酸テトラブチルアンモニウム、フマル酸テトラ  
 ブチルアンモニウム、酒石酸テトラブチルアンモニウ  
 ム、イタコン酸テトラブチルアンモニウム、メサコン酸  
 テトラブチルアンモニウム、シトラコン酸テトラブチル  
 アンモニウム、リンゴ酸テトラブチルアンモニウム、グ  
 ルタル酸テトラブチルアンモニウム；水酸化トリメチル  
 ベンジルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモ  
 ニウム、臭化トリメチルベンジルアンモニウム、沃化ト  
 リメチルベンジルアンモニウム、フッ化トリメチルベン  
 ジルアンモニウム、硝酸トリメチルベンジルアンモニウ  
 ム、硫酸トリメチルベンジルアンモニウム、硫酸水素ト  
 リメチルベンジルアンモニウム、リン酸トリメチルベン  
 ジルアンモニウム、炭酸トリメチルベンジルアンモニウ  
 ム、フェノールトリメチルベンジルアンモニウム、酢酸  
 トリメチルベンジルアンモニウム、アジピン酸トリメチ  
 ルベンジルアンモニウム、アルギン酸トリメチルベンジ  
 ルアンモニウム、安息香酸トリメチルベンジルアンモニ  
 ム、硫酸トリメチルベンジルアンモニウム、クエン酸  
 トリメチルベンジルアンモニウム、ギ酸トリメチルベン  
 ジルアンモニウム、炭酸水素トリメチルベンジルアンモ  
 ニウム、フタル酸トリメチルベンジルアンモニウム、サ  
 リチル酸トリメチルベンジルアンモニウム、コハク酸ト  
 リメチルベンジルアンモニウム、マレイン酸トリメチル  
 ベンジルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルベンジ  
 ルアンモニウム、ブタン酸トリメチルベンジルアンモニ  
 ム、ペンタン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ヘ  
 キサン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ヘプタン酸  
 トリメチルベンジルアンモニウム、オクタン酸トリメチ  
 ルベンジルアンモニウム、ノナン酸トリメチルベンジ  
 ルアンモニウム、デカン酸トリメチルベンジルアンモニウ  
 ム、シュウ酸トリメチルベンジルアンモニウム、メチル  
 マロン酸トリメチルベンジルアンモニウム、セバシン酸  
 トリメチルベンジルアンモニウム、没食子酸トリメチル  
 ベンジルアンモニウム、酪酸トリメチルベンジルアンモ  
 ニウム、メリット酸トリメチルベンジルアンモニウム、  
 アラキドン酸トリメチルベンジルアンモニウム、シキミ

酸トリメチルベンジルアンモニウム、2-エチルヘキサ  
ン酸トリメチルベンジルアンモニウム、オレイン酸トリ  
メチルベンジルアンモニウム、ステアリン酸トリメチル  
ベンジルアンモニウム、リノール酸トリメチルベンジル  
アンモニウム、リノレイン酸トリメチルベンジルアンモ  
ニウム、p-アミノ安息香酸トリメチルベンジルアンモ  
ニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルベンジルア  
ンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリメチルベンジルア  
ンモニウム、モノクロロ酢酸トリメチルベンジルアンモ  
ニウム、ジクロロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウ  
ム、トリクロロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、  
トリフルオロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、マ  
ロン酸トリメチルベンジルアンモニウム、スルホン酸ト  
リメチルベンジルアンモニウム、フマル酸トリメチルベ  
ンジルアンモニウム、酒石酸トリメチルベンジルアンモ  
ニウム、イタコン酸トリメチルベンジルアンモニウム、  
メサコン酸トリメチルベンジルアンモニウム、シトラコ  
ン酸トリメチルベンジルアンモニウム、リンゴ酸トリメ  
チルベンジルアンモニウム、グルタル酸トリメチルベン  
ジルアンモニウム；

【0029】水酸化エタノールアンモニウム、塩化エタ  
ノールアンモニウム、臭化エタノールアンモニウム、沃  
化エタノールアンモニウム、フッ化エタノールアンモニ  
ウム、硝酸エタノールアンモニウム、硫酸エタノールア  
ンモニウム、硫酸水素エタノールアンモニウム、リン酸  
エタノールアンモニウム、炭酸エタノールアンモニウ  
ム、フェノールエタノールアンモニウム、酢酸エタノ  
ールアンモニウム、アジピン酸エタノールアンモニウム、  
アルギン酸エタノールアンモニウム、安息香酸エタノ  
ールアンモニウム、硫酸エタノールアンモニウム、クエン  
酸エタノールアンモニウム、ギ酸エタノールアンモニウ  
ム、炭酸水素エタノールアンモニウム、フタル酸エタノ  
ールアンモニウム、サリチル酸エタノールアンモニウ  
ム、コハク酸エタノールアンモニウム、マレイン酸エタ  
ノールアンモニウム、プロピオン酸エタノールアンモニ  
ウム、ブタン酸エタノールアンモニウム、ペンタン酸エ  
タノールアンモニウム、ヘキサノ酸エタノールアンモニ  
ウム、ヘプタン酸エタノールアンモニウム、オクタノ酸  
エタノールアンモニウム、ノナン酸エタノールアンモニ  
ウム、デカン酸エタノールアンモニウム、シュウ酸エタ  
ノールアンモニウム、メチルマロン酸エタノールアンモ  
ニウム、セバシン酸エタノールアンモニウム、没食子酸  
エタノールアンモニウム、酪酸エタノールアンモニウ  
ム、メリット酸エタノールアンモニウム、アラキドン酸  
エタノールアンモニウム、シキミ酸エタノールアンモニ  
ウム、2-エチルヘキサノ酸エタノールアンモニウム、  
オレイン酸エタノールアンモニウム、ステアリン酸エタ  
ノールアンモニウム、リノール酸エタノールアンモニウ  
ム、リノレイン酸エタノールアンモニウム、p-アミノ  
安息香酸エタノールアンモニウム、p-トルエンスルホ

ン酸エタノールアンモニウム、ベンゼンスルホン酸エタ  
ノールアンモニウム、モノクロロ酢酸エタノールアンモ  
ニウム、ジクロロ酢酸エタノールアンモニウム、トリク  
ロロ酢酸エタノールアンモニウム、トリフルオロ酢酸エ  
タノールアンモニウム、マロン酸エタノールアンモニウ  
ム、スルホン酸エタノールアンモニウム、フマル酸エタ  
ノールアンモニウム、酒石酸エタノールアンモニウム、  
イタコン酸エタノールアンモニウム、メサコン酸エタノ  
ールアンモニウム、シトラコン酸エタノールアンモニウ  
ム、リンゴ酸エタノールアンモニウム、グルタル酸エタ  
ノールアンモニウム；水酸化ジエタノールアンモニウ  
ム、塩化ジエタノールアンモニウム、臭化ジエタノール  
アンモニウム、沃化ジエタノールアンモニウム、フッ化  
ジエタノールアンモニウム、硝酸ジエタノールアンモニ  
ウム、硫酸ジエタノールアンモニウム、硫酸水素ジエタ  
ノールアンモニウム、リン酸ジエタノールアンモニウ  
ム、炭酸ジエタノールアンモニウム、フェノールジエタ  
ノールアンモニウム、酢酸ジエタノールアンモニウム、  
アジピン酸ジエタノールアンモニウム、アルギン酸ジエ  
タノールアンモニウム、安息香酸ジエタノールアンモニ  
ウム、硫酸ジエタノールアンモニウム、クエン酸ジエタ  
ノールアンモニウム、ギ酸ジエタノールアンモニウム、  
炭酸水素ジエタノールアンモニウム、フタル酸ジエタノ  
ールアンモニウム、サリチル酸ジエタノールアンモニウ  
ム、コハク酸ジエタノールアンモニウム、マレイン酸ジ  
エタノールアンモニウム、プロピオン酸ジエタノールア  
ンモニウム、ブタン酸ジエタノールアンモニウム、ペン  
タン酸ジエタノールアンモニウム、ヘキサノ酸ジエタノ  
ールアンモニウム、ヘプタン酸ジエタノールアンモニウ  
ム、オクタノ酸ジエタノールアンモニウム、ノナン酸ジ  
エタノールアンモニウム、デカン酸ジエタノールアンモ  
ニウム、シュウ酸ジエタノールアンモニウム、メチルマ  
ロン酸ジエタノールアンモニウム、セバシン酸ジエタノ  
ールアンモニウム、没食子酸ジエタノールアンモニウ  
ム、酪酸ジエタノールアンモニウム、メリット酸ジエタ  
ノールアンモニウム、アラキドン酸ジエタノールアンモ  
ニウム、シキミ酸ジエタノールアンモニウム、2-エチ  
ルヘキサノ酸ジエタノールアンモニウム、オレイン酸ジ  
エタノールアンモニウム、ステアリン酸ジエタノールア  
ンモニウム、リノール酸ジエタノールアンモニウム、リ  
ノレイン酸ジエタノールアンモニウム、p-アミノ安息  
香酸ジエタノールアンモニウム、p-トルエンスルホン  
酸ジエタノールアンモニウム、ベンゼンスルホン酸ジエ  
タノールアンモニウム、モノクロロ酢酸ジエタノールア  
ンモニウム、ジクロロ酢酸ジエタノールアンモニウム、  
トリクロロ酢酸ジエタノールアンモニウム、トリフルオ  
ロ酢酸ジエタノールアンモニウム、マロン酸ジエタノ  
ールアンモニウム、スルホン酸ジエタノールアンモニウ  
ム、フマル酸ジエタノールアンモニウム、酒石酸ジエタ  
ノールアンモニウム、イタコン酸ジエタノールアンモニ



ウム、メサコン酸ジエタノールアンモニウム、シトラコン酸ジエタノールアンモニウム、リンゴ酸ジエタノールアンモニウム、グルタル酸ジエタノールアンモニウム；水酸化トリエタノールアンモニウム、塩化トリエタノールアンモニウム、臭化トリエタノールアンモニウム、沃化トリエタノールアンモニウム、フッ化トリエタノールアンモニウム、硝酸トリエタノールアンモニウム、硫酸トリエタノールアンモニウム、硫酸水素トリエタノールアンモニウム、リン酸トリエタノールアンモニウム、炭酸トリエタノールアンモニウム、フェノールトリエタノールアンモニウム、酢酸トリエタノールアンモニウム、アジピン酸トリエタノールアンモニウム、アルギン酸トリエタノールアンモニウム、安息香酸トリエタノールアンモニウム、硫酸トリエタノールアンモニウム、クエン酸トリエタノールアンモニウム、ギ酸トリエタノールアンモニウム、炭酸水素トリエタノールアンモニウム、フタル酸トリエタノールアンモニウム、サリチル酸トリエタノールアンモニウム、コハク酸トリエタノールアンモニウム、マレイン酸トリエタノールアンモニウム、プロピオン酸トリエタノールアンモニウム、ブタン酸トリエタノールアンモニウム、ペンタン酸トリエタノールアンモニウム、ヘキサン酸トリエタノールアンモニウム、ヘブタン酸トリエタノールアンモニウム、オクタン酸トリエタノールアンモニウム、ノナン酸トリエタノールアンモニウム、デカン酸トリエタノールアンモニウム、シュウ酸トリエタノールアンモニウム、メチルマロン酸トリエタノールアンモニウム、セバシン酸トリエタノールアンモニウム、没食子酸トリエタノールアンモニウム、酪酸トリエタノールアンモニウム、メリット酸トリエタノールアンモニウム、アラキドン酸トリエタノールアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリエタノールアンモニウム、オレイン酸トリエタノールアンモニウム、ステアリン酸トリエタノールアンモニウム、リノール酸トリエタノールアンモニウム、リノレイン酸トリエタノールアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリエタノールアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリエタノールアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリエタノールアンモニウム、モノクロロ酢酸トリエタノールアンモニウム、ジクロロ酢酸トリエタノールアンモニウム、トリクロロ酢酸トリエタノールアンモニウム、マロン酸トリエタノールアンモニウム、スルホン酸トリエタノールアンモニウム、フマル酸トリエタノールアンモニウム、酒石酸トリエタノールアンモニウム、イタコン酸トリエタノールアンモニウム、メサコン酸トリエタノールアンモニウム、シトラコン酸トリエタノールアンモニウム、リンゴ酸トリエタノールアンモニウム、グルタル酸トリエタノールアンモニウム；一般式(5)で表される化合物としては、水酸化ビリジニウム、塩化ビリジニウム、臭化ビリジニウム、沃化ビリジ

ニウム、フッ化ビリジニウム、硝酸ビリジニウム、硫酸ビリジニウム、硫酸水素ビリジニウム、リン酸ビリジニウム、炭酸ビリジニウム、フェノールビリジニウム、酢酸ビリジニウム、アジピン酸ビリジニウム、アルギン酸ビリジニウム、安息香酸ビリジニウム、硫酸ビリジニウム、クエン酸ビリジニウム、ギ酸ビリジニウム、炭酸水素ビリジニウム、フタル酸ビリジニウム、サリチル酸ビリジニウム、コハク酸ビリジニウム、マレイン酸ビリジニウム、プロピオン酸ビリジニウム、ブタン酸ビリジニウム、ペンタン酸ビリジニウム、ヘキサン酸ビリジニウム、ヘブタン酸ビリジニウム、オクタン酸ビリジニウム、ノナン酸ビリジニウム、デカン酸ビリジニウム、シュウ酸ビリジニウム、メチルマロン酸ビリジニウム、セバシン酸ビリジニウム、没食子酸ビリジニウム、酪酸ビリジニウム、メリット酸ビリジニウム、アラキドン酸ビリジニウム、シキミ酸ビリジニウム、2-エチルヘキサン酸ビリジニウム、オレイン酸ビリジニウム、ステアリン酸ビリジニウム、リノール酸ビリジニウム、リノレイン酸ビリジニウム、p-アミノ安息香酸ビリジニウム、p-トルエンスルホン酸ビリジニウム、ベンゼンスルホン酸ビリジニウム、モノクロロ酢酸ビリジニウム、ジクロロ酢酸ビリジニウム、トリクロロ酢酸ビリジニウム、マロン酸ビリジニウム、スルホン酸ビリジニウム、フマル酸ビリジニウム、酒石酸ビリジニウム、イタコン酸ビリジニウム、メサコン酸ビリジニウム、シトラコン酸ビリジニウム、リンゴ酸ビリジニウム、グルタル酸ビリジニウム；水酸化キノリニウム、塩化キノリニウム、臭化キノリニウム、沃化キノリニウム、フッ化キノリニウム、硝酸キノリニウム、硫酸キノリニウム、硫酸水素キノリニウム、リン酸キノリニウム、炭酸キノリニウム、フェノールキノリニウム、酢酸キノリニウム、アジピン酸キノリニウム、アルギン酸キノリニウム、安息香酸キノリニウム、硫酸キノリニウム、クエン酸キノリニウム、ギ酸キノリニウム、炭酸水素キノリニウム、フタル酸キノリニウム、サリチル酸キノリニウム、コハク酸キノリニウム、マレイン酸キノリニウム、プロピオン酸キノリニウム、ブタン酸キノリニウム、ペンタン酸キノリニウム、ヘキサン酸キノリニウム、ヘブタン酸キノリニウム、オクタン酸キノリニウム、ノナン酸キノリニウム、デカン酸キノリニウム、シュウ酸キノリニウム、メチルマロン酸キノリニウム、セバシン酸キノリニウム、没食子酸キノリニウム、酪酸キノリニウム、メリット酸キノリニウム、アラキドン酸キノリニウム、シキミ酸キノリニウム、2-エチルヘキサン酸キノリニウム、オレイン酸キノリニウム、ステアリン酸キノリニウム、リノール酸キノリニウム、リノレイン酸キノリニウム、p-アミノ安息香酸キノリニウム、p-トルエンスルホン酸キノリニウム、ベンゼンスルホン酸キノリニウム、モノクロロ酢酸キノリニウム、ジクロロ酢酸キノリニウム、トリクロロ酢酸キノリニウム

ノリニウム、トリフルオロ酢酸キノリニウム、マロン酸キノリニウム、スルホン酸キノリニウム、フマル酸キノリニウム、酒石酸キノリニウム、イタコン酸キノリニウム、メサコン酸キノリニウム、シトラコン酸キノリニウム、リンゴ酸キノリニウム、グルタル酸キノリニウム；水酸化ビベリジニウム、塩化ビベリジニウム、臭化ビベリジニウム、沃化ビベリジニウム、フッ化ビベリジニウム、硝酸ビベリジニウム、硫酸ビベリジニウム、硫酸水素ビベリジニウム、リン酸ビベリジニウム、炭酸ビベリジニウム、フェノールビベリジニウム、酢酸ビベリジニウム、アジピン酸ビベリジニウム、アルギン酸ビベリジニウム、安息香酸ビベリジニウム、硫酸ビベリジニウム、クエン酸ビベリジニウム、ギ酸ビベリジニウム、炭酸水素ビベリジニウム、フタル酸ビベリジニウム、サリチル酸ビベリジニウム、コハク酸ビベリジニウム、マレイン酸ビベリジニウム、プロピオン酸ビベリジニウム、ブタン酸ビベリジニウム、ペンタン酸ビベリジニウム、ヘキサン酸ビベリジニウム、ヘプタン酸ビベリジニウム、オクタン酸ビベリジニウム、ノナン酸ビベリジニウム、デカン酸ビベリジニウム、シュウ酸ビベリジニウム、メチルマロン酸ビベリジニウム、セバシン酸ビベリジニウム、没食子酸ビベリジニウム、酪酸ビベリジニウム、メリット酸ビベリジニウム、アラキドン酸ビベリジニウム、シキミ酸ビベリジニウム、2-エチルヘキサン酸ビベリジニウム、オレイン酸ビベリジニウム、ステアリン酸ビベリジニウム、リノール酸ビベリジニウム、リノレイン酸ビベリジニウム、p-アミノ安息香酸ビベリジニウム、p-トルエンスルホン酸ビベリジニウム、ベンゼンスルホン酸ビベリジニウム、モノクロロ酢酸ビベリジニウム、ジクロロ酢酸ビベリジニウム、トリクロロ酢酸ビベリジニウム、トリフルオロ酢酸ビベリジニウム、マロン酸ビベリジニウム、スルホン酸ビベリジニウム、フマル酸ビベリジニウム、酒石酸ビベリジニウム、イタコン酸ビベリジニウム、メサコン酸ビベリジニウム、シトラコン酸ビベリジニウム、リンゴ酸ビベリジニウム、グルタル酸ビベリジニウム；水酸化ビベラジニウム、塩化ビベラジニウム、臭化ビベラジニウム、沃化ビベラジニウム、フッ化ビベラジニウム、硝酸ビベラジニウム、硫酸ビベラジニウム、硫酸水素ビベラジニウム、リン酸ビベラジニウム、炭酸ビベラジニウム、フェノールビベラジニウム、酢酸ビベラジニウム、アジピン酸ビベラジニウム、アルギン酸ビベラジニウム、安息香酸ビベラジニウム、硫酸ビベラジニウム、クエン酸ビベラジニウム、ギ酸ビベラジニウム、炭酸水素ビベラジニウム、フタル酸ビベラジニウム、サリチル酸ビベラジニウム、コハク酸ビベラジニウム、マレイン酸ビベラジニウム、プロピオン酸ビベラジニウム、ブタン酸ビベラジニウム、ペンタン酸ビベラジニウム、ヘキサン酸ビベラジニウム、ヘプタン酸ビベラジニウム、オクタン酸ビベラジニウム、ノナン酸ビベラジニウム、デカン酸ビベラジ

ニウム、シュウ酸ビベラジニウム、メチルマロン酸ビベラジニウム、セバシン酸ビベラジニウム、没食子酸ビベラジニウム、酪酸ビベラジニウム、メリット酸ビベラジニウム、アラキドン酸ビベラジニウム、シキミ酸ビベラジニウム、2-エチルヘキサン酸ビベラジニウム、オレイン酸ビベラジニウム、ステアリン酸ビベラジニウム、リノール酸ビベラジニウム、リノレイン酸ビベラジニウム、p-アミノ安息香酸ビベラジニウム、p-トルエンスルホン酸ビベラジニウム、ベンゼンスルホン酸ビベラジニウム、モノクロロ酢酸ビベラジニウム、ジクロロ酢酸ビベラジニウム、トリクロロ酢酸ビベラジニウム、トリフルオロ酢酸ビベラジニウム、マロン酸ビベラジニウム、スルホン酸ビベラジニウム、フマル酸ビベラジニウム、酒石酸ビベラジニウム、イタコン酸ビベラジニウム、メサコン酸ビベラジニウム、シトラコン酸ビベラジニウム、リンゴ酸ビベラジニウム、グルタル酸ビベラジニウム；ジアザビシクロオクタン塩酸塩、ジアザビシクロオクタン臭酸塩、ジアザビシクロオクタン硝酸塩、ジアザビシクロオクタン硫酸塩、ジアザビシクロオクタン硫酸水素塩、ジアザビシクロオクタン炭酸塩、ジアザビシクロオクタン炭酸水素塩、ジアザビシクロオクタン酢酸塩、ジアザビシクロオクタンマレイン酸塩、ジアザビシクロオクタンフタル酸塩、ジアザビシクロオクタンシュウ酸塩、ジアザビシクロオクタンイタコン酸塩、ジアザビシクロオクタンマロン酸塩、ジアザビシクロオクタンギ酸塩、ジアザビシクロオクタン酪酸塩、ジアザビシクロオクタンリンゴ酸塩、ジアザビシクロノナン塩酸塩、ジアザビシクロノナン臭酸塩、ジアザビシクロノナン硝酸塩、ジアザビシクロノナン硫酸塩、ジアザビシクロノナン硫酸水素塩、ジアザビシクロノナン炭酸塩、ジアザビシクロノナン炭酸水素塩、ジアザビシクロノナン酢酸塩、ジアザビシクロノナンマレイン酸塩、ジアザビシクロノナンフタル酸塩、ジアザビシクロノナンシュウ酸塩、ジアザビシクロノナンイタコン酸塩、ジアザビシクロノナンマロン酸塩、ジアザビシクロノナンギ酸塩、ジアザビシクロノナン酪酸塩、ジアザビシクロノナンリンゴ酸塩、ジアザビシクロウンデセン塩酸塩、ジアザビシクロウンデセン臭酸塩、ジアザビシクロウンデセン硝酸塩、ジアザビシクロウンデセン硫酸塩、ジアザビシクロウンデセン硫酸水素塩、ジアザビシクロウンデセン炭酸塩、ジアザビシクロウンデセン炭酸水素塩、ジアザビシクロウンデセン酢酸塩、ジアザビシクロウンデセンマレイン酸塩、ジアザビシクロウンデセンフタル酸塩、ジアザビシクロウンデセンシュウ酸塩、ジアザビシクロウンデセンイタコン酸塩、ジアザビシクロウンデセンマロン酸塩、ジアザビシクロウンデセンギ酸塩、ジアザビシクロウンデセン酪酸塩、ジアザビシクロウンデセンリンゴ酸塩などを挙げることができる。これらの中で、水酸化窒素オニウム塩化合物とカルボン酸窒素オニウム塩化合物を好ましい例として挙げることができ、水酸化アン

モニウム化合物とカルボン酸アンモニウム塩化合物が特に好ましい。これらの(B)成分は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0030】膜形成用組成物中の(B)成分の使用量は、(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して0.0001~5重量部であり、より好ましくは0.0002~2重量部である。(B)成分の添加量が0.0001重量部未満であると塗膜のクラック耐性が不十分である場合があり、5重量部を越えると溶液の保存安定性が劣る場合がある。なお、本発明において(B)成分は化合物(1)~(3)の加水分解時の触媒として使用することも可能であるが、その場合(B)成分が(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して0.0001~5重量部の範囲であれば、化合物(1)~(3)の加水分解、縮合後、新たに(B)成分を添加する必要はない。

#### 【0031】(C)有機溶媒

本発明の膜形成用組成物は、(A)成分と(B)成分を、通常、(C)有機溶媒に溶解または分散してなる。この(C)有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0032】エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタジオール-2,4,2-メチルペンタジオール-2,4,ヘキサジオール-2,5,ヘプタジオール-2,4,2-エチルヘキサジオール-1,3,ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシル

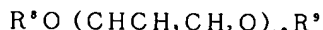
エーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0033】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチンなどのほか、アセチルアセトン、2,4-ヘキサジオン、2,4-ヘプタジオン、3,5-ヘプタジオン、2,4-オクタジオン、3,5-オクタジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタジオン、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ヘプタジオンなどのβ-ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0034】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルビペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルビペリジン、N-アセチルピロリジンなどが挙げられる。これらアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0035】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブ

チル、酢酸n-ベンチル、酢酸sec-ベンチル、酢酸3-メトキシベンチル、酢酸メチルベンチル、酢酸2-エチルベンチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸\*



(R\*およびR'は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはCH<sub>3</sub>CO-から選ばれる1価の有機基を示し、eは1~2の整数を表す。)以上の(C)有機溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0037】本発明においては、化合物(1)~(3)を加水分解、縮合する際に、同様の溶媒を使用することができる。具体的には、化合物(1)~(3)を溶解させた溶媒中に水または溶媒で希釈した水を断続的あるいは連続的に添加する。この際、触媒は溶媒中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、通常、0~100℃、好ましくは15~90℃である。

#### 【0038】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにβ-ジケトン、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、ラジカル発生剤、トリアゼン化合物などの成分を添加してもよい。

【0039】β-ジケトンとしては、アセチルアセトン、2,4-ヘキサジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オクタンジオン、3,5-オクタンジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ヘプタンジオンなどを挙げることができ、より好ましくはアセチルアセトン、2,4-ヘキサジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオンである。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

\*メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。非プロトン系溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、N,N,N',N'-テトラエチルスルファミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルモルホリン、N-メチルピロール、N-エチルピロール、N-メチル-Δ<sup>3</sup>-ピロリン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N,N-ジメチルピペラジン、N-メチルイミダゾール、N-メチル-4-ピペリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチルテトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノンなどを挙げることができる。

【0036】これらの有機溶剤の中で、特に下記一般式(4)で表される有機溶剤が特に好ましい。



【0040】コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30nm、好ましくは10~20nm、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミク酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物などを挙げることができる。

【0041】ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物としては、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキサイド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂

肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。ポリ

10 オキシチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー

としては下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。

-(X)<sub>j</sub>-(Y)<sub>k</sub>-  
-(X)<sub>j</sub>-(Y)<sub>k</sub>-(X)<sub>l</sub>-  
(式中、Xは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-で表される基を、Yは-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O-で表される基を示し、jは1~90、kは10~99、lは0~90の数を示す)

これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアル

キルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0042】界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキ

20

20

30

40

50

ルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル-N-エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステル等の末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、市販品としてはメガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)、BM-1000、BM-1100(裕商(株)製)、NBX-15((株)ネオス)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、上記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。

【0044】シリコーン系界面活性剤としては、例えばSH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA(いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製などを用いることが出来る。これらの中でも、上記SH28PA、SH30PAが特に好ましい。界面活性剤の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物)に対して通常0.0001~10重量部である。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0045】シランカップリング剤としては、例えば3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノグリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、1-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエチレントリアミン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテ

ト、9-トリエトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0046】ラジカル発生剤としては、例えばイソブチリルパーオキサイド、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-nプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、

1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジメトキブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、*t*-ヘキシルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパーオキシビバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、スクシニクパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサノ-1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*m*-トルオイルアンドベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロデカン、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルバ

ーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*m*-トルオイルパーオキシ)ヘキサノ-*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサノ-*t*-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサノ-*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*p*-メンタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*t*-ヘキシルヒドロパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等を挙げることができる。ラジカル発生剤の配合量は、重合体100重量部に対し、0.1~10重量部が好ましい。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0047】トリアゼン化合物としては、例えば、1, 2-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1, 3-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)エーテル、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルホン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルフィド、2, 2-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3, 5-トリス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-メチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-フェニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-プロペニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フ

ルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-フルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3, 5-ジフルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-トリフルオロメチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレンなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0048】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2〜30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2〜30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および上記(C)有機溶剤による希釈によって行われる。

【0049】本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO<sub>2</sub>ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りでは厚さ0.05〜2.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1〜5.0μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80〜600℃程度の温度で、通常、5〜240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オープン、ファーンエスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空中、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。また、電子線や紫外線を照射することによっても塗膜を形成させることができる。また、上記塗膜の硬化速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。さらに、本発明のシリカ系膜の比誘電率は、通常、3.0〜1.2、好ましくは3.0〜1.8、さらに好ましくは3.0〜2.0である。

【0050】このようにして得られる層間絶縁膜は、短時間焼成が可能であり、クラック耐性、低吸湿性に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜やエッチングストッパー膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レジストを用いた半導体作製工程の中間層、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜などの用途に有用である。

【0051】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載に

より本発明は限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、各種の評価は、次のようにして行なった。

#### 【0052】重量平均分子量(Mw)

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解縮合物1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウォーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム(モデル150-C ALC/GPC)

カラム：昭和電工(株)製のSHODEX A-80M(長さ50cm)

測定温度：40℃

流速：1cc/分

#### 【0053】比誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90℃で3分間、窒素雰囲気200℃で3分間基板を乾燥し、さらに420℃の窒素雰囲気ホットプレートで15分基板を焼成した。得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の比誘電率を測定した。

#### 【0054】クラック耐性

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90℃で3分間、窒素雰囲気200℃で3分間基板を乾燥し、さらに420℃の窒素雰囲気ホットプレートで15分基板を焼成した。この際の塗膜の膜厚は1.4μmとした。得られた塗膜の一部をナイフで傷を付け、純水中に48時間浸漬した。塗膜中のナイフの傷跡を顕微鏡で観察し、以下の基準で評価した。

○：クラックの伝播認められない。

×：クラックの伝播認められる

#### 【0055】吸湿性

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90℃で3分間、窒素雰囲気200℃で3分間基板を乾燥し、さらに420℃の窒素雰囲気ホットプレートで15分基板を焼成した。次いで、焼成基板をクリーンルーム内で23℃、50%RHの雰囲気中で2週間放置後、吸湿性をTDS装置(電子科学製、EMD-WA100S型)を用いて評価した。評価条件は、以下のとおりである。すなわち、1℃/sec.の昇温速度で室温から600℃まで

加熱してTDSスペクトルを測定し、水のフラグメント (M/Z=18) の室温から400℃までの面積を膜厚500nm換算で求める。その際、8インチシリコンウエハ上に形成したCVD法SiO<sub>2</sub>膜の水のフラグメント (M/Z=18) の面積を同様にして求め、両者の面積比 (組成物/CVD法SiO<sub>2</sub>) で吸湿性を評価した。

○: 塗膜の吸湿性がCVD法SiO<sub>2</sub>膜以下

×: 塗膜の吸湿性がCVD法SiO<sub>2</sub>膜を超える

#### 【0056】合成例1

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン77.04gとテトラメトキシシラン24.05gとテトラキス(アセチルアセトナート)チタン0.48gを、プロピレングリコールモノエチルエーテル290gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60℃に安定させた。次に、イオン交換水84gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60℃で2時間反応させたのち、アセチルアセトン25gを添加し、さらに30分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。50℃で反応液からメタノールと水を含む溶液を149gエバポレーションで除去し、反応液①を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、3,900であった。

#### 【0057】合成例2

石英製セパラブルフラスコに、エタノール570g、イオン交換水160gと10%ジメチルアミン水溶液90\*

\*gを入れ、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシシラン13.6gとテトラエトキシシラン20.9gの混合物を30分間かけて添加した。溶液を65℃に保ったまま、2時間反応を行った。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル3000gを加え、その後、50℃のエバポレーターを用いて溶液を10% (完全加水分解縮合物換算) となるまで濃縮し、反応液②を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、993,000であった。

#### 10 実施例1

合成例1で得られた反応液①100gにトリエタノールアミン0.002gを添加し十分攪拌した。この溶液を0.2μm孔径のテフロン(登録商標)製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンコート法でシリコンウエハ上に塗布した。塗膜の比誘電率は2.67と低い値であり、塗膜を水浸漬してもクラックの伝播は認められなかった。また、塗膜の吸湿性を評価したところ、CVD法SiO<sub>2</sub>膜以下の低吸湿性を示した。

#### 20 実施例2～13

実施例1において、表1および表2に示す反応液と(B)成分を使用した以外は実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表1および表2に併せて示す。

#### 【0058】

#### 【表1】

実施例	(A)成分	(B)成分	比誘電率	クラック耐性	吸湿性
1	反応液① 100g	トリエタノールアミン 0.002g	2.67	○	○
2	反応液① 100g	トリエタノールアミン-シュウ酸塩 0.002g	2.63	○	○
3	反応液① 100g	ジ・アサ・ビ・シクロウンデセン 0.001g	2.71	○	○
4	反応液① 100g	テトラアミノエチルヘキサメチル マリン酸塩 0.001g	2.62	○	○
5	反応液① 100g	ジ・アサ・ビ・シクロウンデセン-酢酸塩 0.001g	2.63	○	○
6	反応液① 100g	水酸化トリフルオロメチルシリコン 0.002g	2.83	○	○
7	反応液① 100g	ジ・アサ・ビ・シクロウンデセン-マリン酸 塩 0.002g	2.82	○	○
8	反応液① 100g	水酸化テトラフルオロエチルシリコン 塩 0.001g	2.81	○	○



45

46

実施例	(A)成分	(B)成分	比誘電率	クラック 耐性	吸湿性
9	反応液② 100g	ジ'ア'ビ'シクロウンテン・酢酸 塩 0.001g	2.20	○	○
10	反応液② 100g	テトラメチルアンモニウム・ド ド 0.001g	2.21	○	○
11	反応液② 100g	テトラメチルアンモニウム・ド ド・マリン酸塩 0.001g	2.19	○	○
12	反応液② 100g	酢酸テトラメチルアンモニウム塩 0.001g	2.18	○	○
13	反応液② 100g	ジ'ア'ビ'シクロウンテン・マリン酸 0.001g	2.21	○	○

## 【0060】比較例1

合成例1で得られた反応液①のみを使用した以外は実施例1と同様にして塗膜の評価を行った。塗膜の比誘電率は3.10と高い値であり、塗膜を水浸漬したところクラックの伝播が認められた。また、塗膜の吸湿性を評価したところ、CVD法SiO<sub>2</sub>膜を超える吸湿性を示した。

\*

## \*【0061】

【発明の効果】本発明によれば、アルコキシシラン加水分解重合体にアルカリ化合物および／またはアルカリ化合物塩を添加することで、短時間焼成が可能であり、クラック耐性、低吸湿性に優れた膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 山田 欣司  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J035 BA06 BA16 CA022 CA112  
CA142 CA162 CA192 EA01  
EB03 HA01 HA02 HA06 HB03  
LA03 LB01  
4J038 DL021 DL031 DL161 GA01  
GA02 GA03 GA12 HA176  
HA266 JA18 JA20 JA26  
JA33 JA34 JA37 JA38 JA40  
JA44 JA56 JB01 JB03 JB11  
JB13 JB25 JB27 JB29 JB30  
JB32 JC13 JC38 KA04 LA06  
MA07 NA04 NA21 NA24 PA19  
PB09 PB11 PC02 PC08